

PAT-NO: JP353011933A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 53011933 A
TITLE: REMOISTENING ADHESIVE PAPER
PUBN-DATE: February 2, 1978

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
HATTORI, TATSUAKI
KAJITANI, KOICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME
KURARAY CO LTD

COUNTRY
N/A

APPL-NO: JP51086997
APPL-DATE: July 20, 1976

INT-CL (IPC): C09J007/02, C09J005/08

US-CL-CURRENT: 427/244

ABSTRACT:

PURPOSE: Remoistening adhesive paper having a long open time and good adhesion even to rough surfaces, being provided with porous and foamed adhesive layers mainly consisting of water-soluble high molecular weight polymer on the surfaces of paper bases.

COPYRIGHT: (C)1978, JPO&Japio

公開特許公報

昭53—11933

⑤Int. Cl.²

識別記号

⑥日本分類

庁内整理番号

④公開 昭和53年(1978)2月2日

C 09 J 7/02

1 0 1

24(5) D 12

7243—48

C 09 J 5/08

24(5) C 13

7102—48

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭再湿接着紙

⑰特 願 昭51—86997

⑱出 願 昭51(1976)7月20日

⑲発 明 者 服部辰昭

倉敷市酒津1652

⑳発 明 者 梶谷浩一

倉敷市酒津1652

㉑出 願 人 株式会社クラレ

倉敷市酒津1621番地

㉒代 理 人 弁理士 本多堅

明 細 書

1. 発明の名称

再湿接着紙

2. 特許請求の範囲

表面に水溶性高分子を主成分とした発泡状の接着層を設けてなる再湿接着紙

3. 発明の詳細な説明

本発明は再湿接着紙に関する。更に詳しくは表面に水溶性高分子を主成分とした発泡状の接着層を設けてなるオープントイムの長い再湿接着紙に関するものである。再湿接着紙はテープ状その他の形状で段ボールの包装用、合板用、ラベル用、切手、印紙用、壁紙用、フスマ紙用、表面保護紙用更にユニット施工の各種タイル用等にも使用され、その用途は拡がってきている。しかもそれぞれの用途に応じて初期接着力やオープントイムの長いことが要求されている。例えば段ボールの自動包装用には特に初期接着力が要求されるのに対し壁紙、フスマ紙等は濡水貼着後しばらく貼り直しの必要がある関係上オープントイムの長

いことが特に要望される。このうち壁紙のように従来貼られている板壁、しつくい壁、ガラス、紙類の外、今迄貼れなかつた砂壁、繊維壁等表面が凸凹のある面にも貼れることが最近は要求されて来ている。

従来再湿接着剤として使用されている水溶性高分子はデンプン、デキストリン、ニカワ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール(以下PVAと略称する)等であるが現在行なわれているように再湿接着層を均一なフィルム層として塗布する方法ではオープントイムを更に延長することは困難である上凸凹面への接着も難しい。

本発明者らは再湿接着剤として従来から要望されていた初期接着力やオープントイムの長さに加えてオープントイムの延長、凸凹面への接着性の改善について種々検討した結果、紙状物の表面に水溶性高分子を主成分とした発泡状の再湿接着層を作ることにより従来の再湿接着性能に加えてオープントイムの延長、凸凹面への接着性の改善された再湿接着紙を発明するに到った。

即ち本発明は紙状物の表面に多孔質、発泡状の再湿接着層を作ることにより溜水時の水を空隙部に保持すると共に多孔質、発泡状のため再湿接着層を厚く且つクッション性を賦与できるため単にオープンタイムの延長のみならず繊維壁、砂壁への接着性も併せて改善できるのが特徴である。

本発明に於て使用される水溶性高分子としてはデンプン、各種変性デンプン、デキストリン、ニカワ、ゼラチン、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カゼイン、ポリアクリルアミド及びその部分鹸化物、ポリエチレンオキサイド、イソブテン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体、PVA、カルボキシ基やアクリルアミド基等を含む変性PVA等水に可溶な水溶性高分子は全て包含される。

これらの水溶性高分子は1種でも良いし2種以上の混合物を使用しても良い。

(3)

どのようなポリビニルエステルにアクリルニトリル、アクリルアミドなどをグラフトして鹸化する方法などがある。

(3)の方法ではPVAに水酸基と反応する化合物例えばマレイン酸、フマル酸、フタル酸或いはこれらの無水物、モノクロル酢酸等を反応させることにより製造できる。

また紙状物の表面に水溶性高分子を主成分とした発泡状の再湿接着層を作る方法として大別しては次の三法が含まれる。

即ち(A)水溶性高分子の1種又は2種以上の水溶液もしくは同水溶液に界面活性剤を添加した水溶液を発泡させた後紙状物の表面に塗布し乾燥させるか又は発泡状フィルムを紙状物にラミネートさせる。

(B)水溶性高分子の1種又は2種以上の水溶液へ乾燥時に多孔質又は発泡状の構造を形成する化合物を添加攪拌し次に紙状物の表面に塗布乾燥し塗布層を発泡させる。

(C)水溶性高分子の1種又は2種以上の水溶液を

(5)

更に以上の水溶性高分子の中ではPVA及び各種変性PVAは造膜性が大きいので本発明の発泡状の再湿接着層用としては最も望ましい。本発明に於て使用されるPVA及び変性PVAについて更に詳細に述べると重合度が200~4000、鹸化度は50~99モル%の水に可溶な全てのPVAが本発明の範囲に含まれる。

また変性PVAとしては(1)ビニルエステルと共重合しうるモノマーと共重合させてケン化する方法
(2)PVAにグラフト重合するか又はポリビニルエステルにグラフト重合してケン化する方法
(3)PVAの化学反応による方法などが挙げられる。

(1)の方法としては酢酸ビニルなどのビニルエステルと共重合しうるモノマー例えばクロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸ジメチルエステル、アクリルニトリル、アクリルアミド、ビニルスルホン酸ソーダ、アクリル酸、メタアクリル酸との共重合体を鹸化することにより製造される。

(2)の方法としてはPVA或いはポリ酢酸ビニルな

(4)

紙状物の表面に塗布し次いで乾燥工程中又は乾燥後に後処理を施すことにより塗布層を多孔質又は発泡状にする。

尚これら(A)(B)(C)の三法を適宜組み合わせることは何等差しつかえない。(A)に於ける界面活性剤としては攪拌時に水溶性高分子水溶液の発泡を惹起しこれを維持しうる化合物ならいずれでも良く、例えばラウリン酸ソーダ、ミリスチン酸ソーダ、オレイン酸ソーダ、パルミチン酸ソーダ、ドデシルサルファート、テトラデシルサルファート、オクタデシルサルファート等のアニオン系界面活性剤、ラウリルアルコール、オクチルフェノール、セチルアルコール、ノニルフェノール等のノニオン系界面活性剤、ラウロイルイミダゾリン、ジイソブチルフェノキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド等のカチオン系界面活性剤等が含まれる。

また(A)に於て発泡させる方法としては(1)水溶液を攪拌機により空気を抱き込み攪拌発泡させる。

(2)水溶液にN₂、O₂、空気、CO₂、スチーム等を吹

(6)

き込み発泡させる。

(3)水溶液に100℃以下の温度で分解しガスを発生する化合物例えば $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$, NaHCO_3 , アゾビスイソブチロニトリル, ジアゾアミノベンゼン, ベンゼンスルホヒドラジド, テレフタルアジド, アゾイソブチルジニトリル, ニトロウレアメチルアミン塩, 各種イソシアネート化合物を添加し加熱するか別に発泡助剤を添加し発泡させる。

更に水溶液中に泡の安定化を目的に TiO_2 , CaCO_3 クレー, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等の無機充填剤を混合することもある。

(4)に於いて乾燥時に多孔質又は発泡状の構造を形成する化合物とは(4)に於ける発泡剤の外アゾヘキサヒドロベンゾニトリル, アゾジカルボンアミド等アゾ化合物, ベンゼン-1,3-ジスルホヒドラジド, ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホヒドラジド, ジフェニルオキシド-4,4'-ジスルホヒドラジド等スルホヒドラジド化合物, N,N'-ジニトロペンタメチレンテトラミン, N,N'-ジニ

(7)

ラフト紙上に塗布量が30g/m²になるようドラム製膜法で塗布し70℃で乾燥した。比較のためPVA217の11%水溶液を用い発泡させずにラフト紙上に前記と同じ方法で30g/m²の塗布量を塗布乾燥した。

再湿接着試験は20℃の雰囲気中で濡水量15～50g/m²、オープントイム2分の条件で被着体として段ボール用ライナー及び繊維壁(四国化成製新六月使用)を選び行なった。

表1 PVA217の再湿接着試験

発泡系, 非 発泡系の別	濡水量 (g/m ²)	ライナーに対する再 湿接着力 (g/2cm) 接 着 時 間 2分	繊維壁に対する再湿接着力 (g/2cm)			備 考
			接 着 時 間			
			2分	50分	60分	
非発泡系	15	183	10>	10>	10>	対照例
"	25	403	10>	87	80	"
"	50	490	100	400	397	"
発 泡 系	15	643	67	243	223	本発明
"	25	583	80	367	390	"
"	50	560	123	560	500	"

(9)

特開1953-11933(3)

ロソーN,N'-ジメチルフタルアミド等ニトロソ化合物, アジド化合物等高温で分解してガスを発生する発泡剤や乾燥時に揮発する沸点200℃以下の水と混じらない液体を意味し乾燥工程又は乾燥後の熱処理により発泡又は揮発し塗布層中に多孔質又は発泡状の構造を形成するものを意味する。

(5)に於ける乾燥後の後処理とは Na_2SO_4 , NaCl , ZnSO_4 等の飽和塩濃度溶液中への湿式凝固法や針状物又はサンダー等機械的方法による塗布層表面を多孔質化することを意味する。

本発明で得られる再湿接着紙は接着層の最終発泡倍率が10～50倍にも達し、オープントイムが長く且つ凹凸面にも接着可能な再湿接着能を有する。

次に実施例により本発明を更に具体的に説明する。

実施例1

PVA217(鶴クラレ製PVAで重合度1750, 鹸化度88モル%)の7%水溶液をハンドミキサーで攪拌し容積が発泡前の3倍になる迄発泡させく

(8)

表1の結果はオートグラフによる180°剝離法、引張速度20cm/minの条件に基づくものであるが非発泡系に比べ本発明の発泡系がいずれもオープントイム2分というオープントイムの長い条件で接着力が強だけでなく凹凸面のある繊維壁に対して接着力も強くその上濡水量の多寡の影響も小さいという優れた再湿接着性を示した。

実施例2

表2の組成比率の水溶性高分子組成物を水に溶解しハンドミキサーにより2.5倍に発泡した系を発泡系として発泡させない系との対比でクラフト紙に30g/m²の塗布量を塗布した。

再湿接着試験は被着体として段ボール用ライナー及び繊維壁(四国化成製新六月使用)を選び雰囲気温度20℃、濡水量25g/m²、オープントイム2分の条件で接着時間を変えて接着しオートグラフにて180度剝離、引張速度20cm/分の条件で接着力を測定した。

実験結果は表2に示す如くで本発明の発泡系接着層がいずれも良好な再湿接着性を示した。

00

表2 各種水溶性高分子の再湿接着試験

接着剤名と組成	発泡系、非発泡系の別	ライナーへの接着力 (g/2cm) 接着時間 2分	繊維壁への接着力(g/2cm)		備考
			接着時間		
			2分	60分	
デキストリン	単独	230	10>	10>	対 照
"	"	310	40	170	本発明
ニ カ ワ	"	450	50	220	"
メチルセルローズ	"	510	55	280	"
ポリアクリルアミド	"	580	80	380	"
デキストリン／オレイン酸ソーダ	100/1	330	45	190	"
デキストリン／ポリアクリルアミド	80/20	460	53	270	"
デキストリン／カルボキレメチルセルローズ	80/20	430	51	250	"

実施例3

PVA C8T (鶴クラレ製 PVA で重合度 1750、鹼化度 96 モル%) の 10% 水溶液を 5 個用意しこれに $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、アゾビスイソブチロニトリル、テレフタルアジド、ベンゼンスルホヒドラジド、 N, N' -ジニトロソ- N, N' -ジメチルフルアミドをそれぞれ対 PVA 当り 4 重量% 添加しよく攪拌した後

(0)

用意しこれに発泡剤として NaHCO_3 、アゾビスイソブチロニトリル、テレフタルアジド、ベンゼンスルホヒドラジド、 N, N' -ジニトロソペンタメチレンテトラミン、アゾカルバミドをそれぞれ対磷酸エステル化デンプン当り 3 重量% 添加し、よく攪拌した後ドラム製膜法でクラフト紙上に 20 g/㎡塗布し 200℃ で乾燥機中で約 30 倍に発泡させた。

再湿接着試験は実施例 1 と同様な方法で行ない結果を表 4 に示した。

本発明の発泡接着層はいずれも良好な再湿接着性を示した。

特開昭53-11933(4)

ドラム製膜法でクラフト紙上に 20 g/㎡塗布し 200℃ で乾燥機中で 15~25 倍に発泡させた。再湿接着試験は実施例 1 と同様な方法で行ない結果を表 3 に示した。

本発明の発泡接着層はいずれも良好な再湿接着性を示した。

表3 PVA C8T 系発泡紙の再湿接着試験

使用した発泡剤の種類	ライナーへの 接着力 (g/2cm) 接着時間 2分	繊維壁への接着力 (g/2cm)		備 考
		接 着 時 間		
		2分	60分	
(NH ₄) ₂ CO ₃	550	50	190	本発明
アゾビスイソブチロニトリル	590	55	203	"
テレフタルアジド	570	56	210	"
ベンゼンスルホヒドラジド	580	50	197	"
N,N'-ウニトロソ-N,N'-ジ メチルフルアミド	560	53	207	"
非 発 泡	310	10>	10>	対 照

(註) 湿水量は 25 g/㎡で行なった。

実施例4

磷酸エステル化デンプンの 15% 水溶液を 6 個

(0)

表4 磷酸エステル化デンプンの再湿接着試験

使用した発泡剤の種類	ライナーへの 接着力 (g/2cm) 接着時間 2分	繊維壁への接着力 (g/2cm)		備 考
		接 着 時 間		
		2分	60分	
NaHCO_3	330	43	160	本発明
アゾビスイソブチロニトリル	360	37	184	"
テレフタルアジド	340	49	175	"
ベンゼンスルホヒドラジド	370	41	169	"
N, N' -ジニトロソペンタ メチレンテトラミン	365	43	180	"
アゾカルバミド	343	45	173	"
発泡剤なし	240	10>	10>	対 照

(註) 湿水量は 25 g/㎡で行なった。

実施例5

PVA 205 (鶴クラレ製 PVA で重合度 550、鹼化度 88 モル%) の 13% 水溶液を 3 個用意しこれに攪拌し乍らそれぞれ高圧 N_2 ガス、ドライアイス、圧搾空気を吹き込み液を 4 倍に発泡させた後実施例 1 と同方法で上質紙上に塗布し再湿接着試験を行なった結果本発明の発泡した再湿接着紙はいず

(0)

(0)

れも良好な性能を示した。

実施例 6

実施例 1 に於て PVA 217 の代りに PVA 217 /
ドデシルスルホン酸ソーダ = 100 / 1, マレイン
酸モノメチルを 1 モル% 共重合により導入した変
性 PVA ビニルスルホン酸ソーダを 2 モル% 共重合
により導入した変性 PVA, PVA 117 (獨クラレ製
PVA で重合度 1750、鹸化度 98.5 モル%) にアク
リルアミドを 8 重量% グラフトした変性 PVA,
PVA 117 にマレイン酸を化学反応により 3 モル%
導入した変性 PVA を用いて実施例 1 と同じ条件で
発泡塗布乾燥し再湿接着試験を行なった結果い
ずれも良好な再湿接着性を示した。

実施例 7

イソバン-110 (獨クラレ製イソブテン-無
水マレイン酸共重合物で 30℃、20% 水溶液粘
度が 840 センチポイズのもの) の 20% 水溶液
を 3 個用意しこれに水に溶けない液体、トルエン、
ヘキサン、キシレンをそれぞれ対イソバン-110
当り 200%、クレールを対イソバン-110 当り

特開昭53-11933(5)

50% 添加し攪拌分散させドラム製膜法で上質紙
上に 25 g/m² 塗布し乾燥後更に 200℃ で熟処理
して有機溶剤を追い出し再湿接着膜に発泡構造を
形成した。再湿接着試験は実施例 1 と同方法で行
なったがいずれも良好な再湿接着性を示した。

特許出願人 株式会社 クラレ

代理人 弁理士 本多 堅

04

04